

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001159706 A

(43) Date of publication of application: 12.06.01

(51) Int. CI

G02B 5/20 G02F 1/1335 G09F 9/00

(21) Application number: 11342896

(22) Date of filing: 02.12.99

(71) Applicant:

**FUJI PHOTO FILM CO LTD** 

(72) Inventor:

SUGIYAMA TAKEKATSU ONO SHIGETOSHI

ICHIHASHI MITSUYOSHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL COLOR FILTER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a cholesteric liquid crystal color filter capable of manufacturing a multi-colored color filter having high quality while reducing material loss.

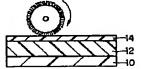
SOLUTION: After a cholesteric liquid crystal layer 16 provided on a temporary substrate 10 is laminated on a substrate 22, or after a cholesteric liquid crystal layer 22 is formed on the substrate 22 by a coating method, the cholesteric liquid crystal layer 16 is exposed through a mask 28 using plural patterns having exposures different from one another to form red pixels, green pixels and blue pixels on the cholesteric liquid crystal layer 16.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO

(A)

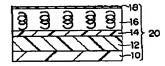


(B)

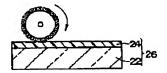


(C)

(D)







# (12)公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号 特開2001-159706

(P2001-159706A)

(43) 公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI		テーマコード (参考
G02B 5/2	101	G02B 5/20	101	2H048 2H091
G02F 1/1	335 505	G02F 1/1335	505	5G435
G09F 9/0	324	G09F 9/00	324	
		審查請求	未請求 請求項の数	(6 OL (全16頁)
(21)出願番号	<b>特願平11-342896</b>	(117)	00005201 (士写真フイルム株)	式会社
(22)出願日	平成11年12月2日(1999.12.2)	神	·奈川県南足柄市中	四210番地
		1	山 武勝	
		1	岡県富士宮市大中   イルム株式会社内	里200番地 富士写真
		(72)発明者 小	、野 茂敏	
		鹊	岡県富士宮市大中	里200番地 富士写真
		フ	'イルム株式会社内	
		(74)代理人 10	00079049	
		升	中里士 中島 淳	(外3名)
		; !		最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】コレステリック液晶カラーフィルタの製造方法

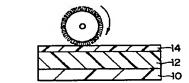
## (57)【要約】

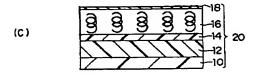
【課題】 材料ロスを低減しながら、高品質の多色カラ ーフィルタを製造することができるコレステリック液晶 カラーフィルタの製造方法の提供。

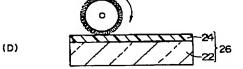
【解決手段】 仮支持体10に設けたコレステリック液 晶層16を、基板22にラミネートしてコレステリック 液晶層16に対して、マスク28を介して光照射量の異 なる複数のパターンを露光してコレステリック液晶層 1 6に、赤色画素、緑色画素、青色画素を形成する。ま た、基板22上にコレステリック液晶層22を塗布方式 によって形成し、コレステリック液晶層16に対して、 マスク28を介して光照射量の異なる複数のパターンを 露光してコレステリック液晶層16に、赤色画素、緑色 画素、青色画素を形成する。



(8)







# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体Aに設けたコレステリック液晶組成物を含有する層を、支持体Bに密着またはラミネートする工程と、前記支持体Bに密着またはラミネートされたコレステリック液晶組成物を含有する層に対して光照射量の異なる複数のパターンを露光する工程と、を有することを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法。

【請求項2】 支持体上にコレステリック液晶組成物を含有する層を塗布によって形成する工程と、前記コレス 10 テリック液晶組成物を含有する層に対して光照射量の異なる複数のパターンを露光する工程と、を有することを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法。

【請求項3】 前記複数のパターンを露光する工程の後、少なくとも前記コレステリック液晶組成物を含有する層を、熱重合または前記パターンを露光する工程における光パターン波長と異なる波長の照射による光重合によって前記パターンを固定化することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のコレステリック液晶カラー 20フィルタの製造方法。

【請求項4】 前記光照射量の異なる複数のパターンを露光する工程が、濃度の異なる複数の領域を有するマスクを介して照射されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法。

【請求項5】 前記複数のパターンを露光する工程が、 少なくともコレステリック液晶組成物を含有する層を加 熱しながら、光を照射することを特徴とする請求項1ま たは請求項2に記載のコレステリック液晶カラーフィル 30 タの製造方法。

【請求項6】 前記コレステリック液晶カラーフィルタが、コレステリック液晶組成物を含有する層に隣接する少なくとも一方に配向膜が形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置等に 用いられるカラーフィルタの製造方法に関し、詳しく は、材料ロスを低減し、かつ簡易に髙品質なカラーフィ ルタを製造しうるコレステリック液晶カラーフィルタの 製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】カラー液晶ディスプレー等に用いられるカラーフィルタは、一般に、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)の各画素と、その間隙に表示コントラスト向上を目的とするブラックマトリクスと、が形成されて構成される。このようなカラーフィルタは、従来、樹脂中に顔料を分散させたものや染料を染着させたものが主流 50

であり、製造方法においても、これらの着色樹脂液をスピンコート等によりガラス基板上に塗布して着色レジスト層を形成し、フォトリソグラフィーによるパターニングを行ってカラーフィルタ画素を形成したり、着色画素を基板に直接印刷したりすることでカラーフィルタを作製していた。しかし、例えば、印刷法によるカラーフィルタの製造方法では、画素の解像度が低く、高解像度の画像パターンには対応が難しいという欠点があり、スピンコート法による製造方法では材料ロスが大きく、また大面積の基板に塗布する場合の塗布ムラが大きいといった欠点があった。

【0003】また、電着法による製造方法によると、比較的解像度が高く、着色層のムラも少ないカラーフィルタを得ることができるが、製造工程が煩雑であり、液管理も難しいといった難点を有していた。以上より、カラーフィルタの製造工程としては、材料ロスが少なく高効率に、かつ簡便に高品質なカラーフィルタを製造しうる製造方法が要望されていた。

【0004】上記のような要望に鑑み、特登第2794242号や2873889号では、フィルム転写法やインクジェット法によるカラーフィルタの製造方法が開示され、材料ロスが少なく、効率のよいカラーフィルタの製造方法も提案されている。ところが、特にインクジェット法では、水溶性高分子からなるインク受容層を形成した後、所望のパターンに親水化・疎水化処理を施し、親水化された部分にインクジェット法でR、G、Bの各色のインクを吹きつけカラーフィルター層を得るため、得られるカラーフィルターは解像度の点で劣る。また、隣接するフィルター層間に混色が生じる確率が高く、位置精度の点でも劣る。

【0005】一方、カラーフィルタの性能として、透過率、色純度が高いことが要求されるが、近年、染料を用いる方法では染料の種類や染着樹脂を最適化することにより、顔料を用いる方法ではより微細分散した顔料を用いることにより、その透過性、色純度の向上が図られてきた。しかし、近年では、液晶ディスプレイ(LCD)パネルにおける、カラーフィルタの透過率、色純度に対する要求は非常に高い。特に、反射型LCD用カラーフィルタにおいては、ペーパーホワイトの白表示とコント40ラスト、及び色再現性の両立が難しい一方、従来の製造方法における、樹脂中に染料を染着させ、或いは、顔料を分散させて製造されるカラーフィルタは、いずれも光吸収型のカラーフィルタであるため、さらなる透過率の向上によ色純度の改善は、ほぼ限界に達していた。

【0006】このような光吸収型カラーフィルタに対し、コレステリック液晶を主成分とし、さらに重合性モノマー、重合開始剤等を混合して、パターニングして微細パターンを形成した偏光利用型カラーフィルタが知られている。前記偏光利用型カラーフィルタは、一定の光量を反射し、且つ透過して画像表示を行うため、光の利

3

用効率が高く、透過率、色純度の点においても光吸収型 のカラーフィルタよりも卓越した性能を有する。

【0007】しかしながら、その製造方法においては、配向処理を施した基板上にスピンコート法等により成膜して製造する方法が、均一厚の膜を形成しうる点で好ましいという観点から一般に用いられてきたが、その一方、材料ロスが大きく、高価な液晶素材等を用いる場合には、コストの点で不利であるといった問題があった。【0008】また、前記スピンコート法では、成膜過程における膜厚のコントロールが難しく、特に、液晶素材 10を用いた場合、膜厚により反射率等の性能に影響を与え

ていた。
【0009】さらに、液晶含有感光性組成物層を有する
材料を用いる場合には、フォトリソグラフィ法によりパターニングしようとすると、液晶成分やカイラル化合物
以外の成分、即ち、液晶の配向移動を抑制しうる、重合
性モノマーや重合開始剤を、前記感光性組成物層中に多量に含有させることができず、色再現性とパターニング、及び硬化反応性を両立させることが困難であった。
【0010】

やすく、検査による廃率が高くなってしまう要因となっ

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、材料ロスを低減しながら、均一厚かつ高精度で、透過性、色純度に優れた多色のコレステリック液晶カラーフィルタを簡易に製造しうるフィルタの製造方法を提供することを目的とする。

#### [0011]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、工程が簡易であって材料ロスが少なく、均一厚で、より透過性、色純度に優れたカラーフィルタの製造方法に関し鋭意検討を重ねた結果、コレステリック液晶層を光照射量の異なる複数のパターンを露光する工程によって前記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

【0012】<1> 支持体Aに設けたコレステリック 液晶組成物を含有する層を、支持体Bに密着またはラミネートする工程と、前記支持体Bに密着またはラミネートされたコレステリック液晶組成物を含有する層に対して光照射量の異なる複数のパターンを露光する工程と、を有することを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法である。

<2> 支持体上にコレステリック液晶組成物を含有する層を塗布によって形成する工程と、前記コレステリック液晶組成物を含有する層に対して光照射量の異なる複数のパターンを露光する工程と、を有することを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法である。

<3> 前記パターンを露光する工程の後、少なくとも スク28が配置され、このマスク28を介してコレスラ前記コレステリック液晶組成物を含有する層を、加熱ま 50 リック液晶層16に光が照射されパターン照射される。

たは前記パターンを露光する工程とおける光パターン波長と異なる波長の照射による光重合によって前記パターンを固定化することを特徴とする前記<1>または前記<2>に記載のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法である。

<4> 前記光照射量の異なる複数のパターンを露光する工程が、濃度の異なる複数の領域を有するマスクを介して照射されることを特徴とする前記<1>または前記<2>に記載のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法である。

<5> 前記複数のパターンを露光する工程が、少なくともコレステリック液晶組成物を含有する層を加熱しながら、光を照射することを特徴とする前記<1>または前記<2>に記載のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法である。

<6> 前記コレステリック液晶カラーフィルタが、コレステリック液晶組成物を含有する層に隣接する少なくとも一方に配向膜が形成されていることを特徴とする前記<1>乃至前記<5>のいずれかに記載のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法である。

#### [0013]

30

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施の形態を図 面に基づいて説明する。図1~図3は、本発明の一実施 の形態を示す工程図である。図1における工程(A)に おいて、支持体A(仮支持体ともいう)10にクッショ ン層12を介して配向膜14が形成される。この配向膜 は図1の工程(B)に示すように、ラビング処理され る。このラビング処理は、必ずしも必要ではないが、処 理した方が好ましい。次に図1の工程(C)に示すよう に、配向膜14上にコレステリック液晶組成物を含有す る層(以下、単にコレステリック液晶層という)16が 形成され、このコレステリック液晶層16上にカバーフ ィルム18が設けられる。この工程によって得られたシ ートを以後、転写シート20と呼ぶ。一方、図1の工程 (D) に示すように、支持体B(以後、基板という)2 2上に配向膜24が形成され、ラビング処理される。こ の工程によって得られた基板をカラーフィルタ用基板2 6と呼ぶ。

【0014】次に図2の工程(E)に示すように、カバーフィルム18を剥がした後、カラーフィルタ用基板26の配向膜24面に転写シート20のコレステリック液晶層16が接触するようにロールを介してラミネートされる。その後、図2(F)に示すように、転写シート20の配向膜14とクッション層12との間で剥離される。

【0015】次に図2の工程(G)に示すように、配向膜14の上方に照射量が異なる領域を複数有するパターン領域(図では、3つのパターン領域)が形成されたマスク28が配置され、このマスク28を介してコレステリック液晶層16に光が照射されパターン照射される。

コレステリック液晶層16には、光照射量によって螺旋 ピッチが異なるようにコレステリック液晶化合物、カイ ラル化合物等が含有されており、これらの異なる螺旋ピ ッチによって、例えば、赤色(R)、緑色(G)、青色 (B) に呈するようにコレステリック液晶層 1 6 の組成 が設定される。

【0016】次に図3の工程(H)に示すようにコレス テリック液晶層16に対して、工程(G)における光照 射と異なる波長の光を照射する手段、あるいは加熱手段 によってパターンを固定化する。次にコレステリック液 10 晶層16上の不要部分(例えば、クッション層、中間層 等の残存部、未露光部)が除去され、図3の工程(1) に示すように赤色(R)、緑色(G)、青色(B)を有 するカラーフィルターが形成される。

【0017】上記した図1~図3に示す方法は、ラミネー ト方式によるカラーフィルタの製造方法の一実施の形態 であるが,本発明は、図示していないが、塗布方式によ るカラーフィルタの製造方法も包含される。塗布方式に よるカラーフィルタの製造方法においては、図1の工程 (D) におけるカラーフィルタ用基板22上に配向膜2 4が形成されたカラーフィルタ用基板26の配向膜24 上に塗布方式によってコレステリック液晶層、配向膜が 形成され、その後、図2の工程(G)~図3の工程 (I) が実施される。

【0018】以下、各工程をさらに詳細に説明する。な お、ラミネート方式、および塗布方式に共通な点は纏め て説明する。

# < (A) 工程>

(仮支持体) 支持体A(仮支持体)としては、化学的及 び熱的に安定であり、かつ撓曲性、化学光線透過性のも 30 レン、塩素化ゴム類、ポリピニルブチラール、ポリビニ のが挙げられる。具体的には、2軸延伸ボリエチレンテ レフタレートフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン 等のポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニ リデン等のポリハロゲン化ビニル類、セルロースアセテ ート、ニトロセルロース、セロハン等のセルロース誘導 体、ポリアミド、ボリスチレン、ポリカーボネート、ボ リイミド類、場合によりポリエチレンフィルムをラミネ ートした紙等が挙げられる。この他、従来の溶融転写や 昇華転写用支持体として公知の各種支持体、又は通常の サーマルヘッド転写材料と同様に厚み5μm前後の、裏 40 面に雕型処理を施したポリエステルフィルム等も挙げら れる。上記のうち、裏面に離型処理を施したポリエステ ルフィルムが特に好ましい。

【0019】前記仮支持体には、帯電による、塵埃の付 着を防止する目的で、コレステリック液晶層を設ける面 と反対側の面に帯電防止層を形成することもできる。な お、仮支持体上に直接コレステリック液晶層を設ける場 合には、仮支持体の表面にラビング処理等の配向処理が 施されていてもよい。さらに、仮支持体の表面には、コ ロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理を施すこと 50

もできる。

【0020】前記仮支持体の厚みとしては、コレステリ ック液晶層をカラーフィルタ用基板にラミネートする場 合の密着性、熱転写時の熱伝導性、凹凸を有する基板へ の追従性の観点から、150μm以下が好ましい。— 方、転写性、仮支持体上へのコレステリック液晶層の形 成性、転写材料の取り扱い性の観点から、2 μm以上が

(クッション層) 本発明のカラーフィルタの製造方法に おいては、転写性の向上、即ち、表面に凹凸を有する基 板に転写する場合に、転写するコレステリック液晶層の 追従性を向上させる目的で、仮支持体とコレステリック 液晶層との間にクッション層を設けることが好ましい。 【0021】前記クッション層は、熱可塑性樹脂層が用 いられ、少なくとも、ガラス転移点(Tg)が80℃以 下の、高分子化合物、又は高分子化合物に可塑剤等を混 合することで層のTgを80℃以下にしたものを有して 構成される。但し、前記クッション層(熱可塑性樹脂 **層)は、該クッション層上にコレステリック液晶層が直** 接設けられる場合には、コレステリック液晶層の成膜時 に使用する溶媒等により溶解されない髙分子化合物等を 使用する必要がある。

【0022】前記熱可塑性樹脂層に用いられる高分子化 合物としては、例えば、ポリエチレン類、ポリプロピレ ン類、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル、 ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリス チレン、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンーア クリル酸エステル共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビ ニリデン樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリブロピ ルアセタール、ポリビニルピロリドン、ボリエチレンノ シド、フェノール樹脂、セルロース誘導体、ポリビニル アルコール誘導体、ラテックス類及びこれらの混合物が 好ましい。

【0023】また、必要に応じて、クッション層中に、 補助バインダーとしてアクリルゴムや線状ポリウレタン を添加することもでき、これらを添加すると、前記可塑 剤の添加量を低減することができる。従って、可塑剤の 基板や転写シート表面へのブリードを抑制でき、転写時 のゴミ欠陥や表面粘着性悪化による耐密着悪化を防止す ることが可能となる。

【0024】クッション層(熱可塑性樹脂層)の層厚と しては、 $1\sim50\mu$ mが好ましく、 $2\sim30\mu$ mがより 好ましい。また、クッション層上、即ち、クッション層 のコレステリック液晶層と接する面上に配向膜を設けな い場合には、該クッション層の表面をラビング処理等の 配向処理を施すこともできる。

【0025】前記熱可塑性樹脂層上には、中間層を設け ることができる。

(中間層) この中間層は、コレステリック液晶層の溶剤

等、及び熱可塑性樹脂層の可塑剤や溶剤等の両層相互間への悪影響を防止する目的で設けられるものであり、該中間層は、水或いはアルカリ水溶液に分散又は溶解し、酸素透過性の低い材料より選択されることが好ましい。前記中間層は、ボリビニルアルコール、ボリビニルピロリドン、水溶性ボリビニルブチラール、水溶性ナイロン(水洗にて除去可能)等の水溶性高分子を有して構成することができる。

【0026】前記中間層には、必要に応じて界面活性剤を適宜添加することができる。前記界面活性剤としては、溶解性、塗布性を考慮したうえで、カチオン性、アニオン性、両性、ノニオン性等のいずれのものも使用可能であるが、中でも、液晶の動作や電圧保持率を阻害しない点で、ノニオン性の界面活性剤が好ましい。前記ノニオン性の界面活性剤の具体例としては、ボリオキシエチレン系、サーフィノール(日信化学(株)製)等のアセチレングリコール系、メガファックF142D(大日本インキ(株)製)等のフッ素系オリゴマー等が挙げられる。さらに、前記中間層には、必要に応じて、色素、顔料、紫外線吸収剤、消泡剤、マット剤、溶剤等を添加20することもできる。

[0027] 前記中間層の層厚としては、 $0.1\sim5\mu$  mが好ましい。また、中間層としては、特開平5-173320号(段落番号 [0011])に記載のものを好適に使用することができる。さらに、中間層を設け、該中間層上にコレステリック液晶層を形成する場合には、中間層を成膜した後、その表面をラビング処理等により配向処理することが好ましい。従って、この場合に用いる前記高分子化合物としては、例えば、ボリビニルアルコールにボリエチレングリコールを混合したもの、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体、ボリビニルブチラール、ボリビニルピロリドン等の水溶性又は高極性高分子材料、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、アジピン酸ボリエステル等が好ましい。

[0028] (配向膜) 仮支持体上に前記クッション層を設ける場合には、該クッション性層上に配向膜を設けることもできる。

【0029】前記配向膜の形成に使用可能な材料としては、例えば、ボリビニルアルコール(PVA)、ボリイミド、ボリアミド、ナイロン、ボリスチレン、ボリエチ 40 レン、ボリエチレンテレフタレート(PET)、ボリブチルテレフタレート(PBT)、ボリエステル、ボリシクロヘキシルメタクリレート、ボリビニルシンナメート、ボリブレン、ボリアセタール等が挙げられる。配向膜の膜厚としては、0.01~5 $\mu$ mが好ましく、0.01~1 $\mu$ mがより好ましい。

【0030】前記コレステリック液晶層、クッション層 (熱可塑性樹脂層)、中間層、配向膜は、それぞれの構 成成分を適当な溶媒に溶解、又は分散して塗布液上の溶 液とし、公知の塗布方法により塗布乾燥して仮支持体上 に形成することができる。例えば、前記高分子化合物等 を溶剤等に溶解して塗布液状とした後、スピンコート 法、カーテンコート法、パーコート法、或いは、スリッ トから押し出して塗布する方法により塗布することがで きる。この場合に用いる溶剤は、用いる高分子の溶解性 10 を考慮して適宜選択することができ、例えば、メチエチ ルケトン、アセトン等のケトン類;メタノール、エタノ ール等のアルコール類 ; エチレングリコール、エチレン グリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコー ル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及びこ れらのアセテート類等、クロロホルム等のハロゲン系溶 剤を好適に挙げることができる。

[0031] <工程(B)>前記仮支持体上に配向膜を設け、該配向膜表面をラビング処理等の公知の方法で配向処理を施し、その表面上にコレステリック液晶層を設けると、液晶分子をその配向処理に促した所定の配向となるように配向させることができ、この状態で冷却固定化させることで透過性に優れ、色純度に富む所望の色相に発色させることができる。

【0032】<工程(C)>次に配向膜上にコレステリック液晶層が形成される。

(コレステリック液晶層) コレステリック液晶層は、ネマチック液晶性化合物、カイラル化合物を含有し、さらに必要に応じて、重合性モノマー、光重合開始剤、バインダー樹脂、界面活性剤、熱重合禁止剤、増粘剤、色素、顔料、紫外線吸収剤、ゲル化剤、溶媒等を含有させることができる。

【0033】前記ネマチック液晶性化合物は、液晶転移温度以下ではその液晶相が固定化することを特徴とするものであって、その屈折率異方性Δnが、0.10~0.40の液晶化合物、高分子液晶化合物、重合性液晶化合物の中から適宜選択することができる。溶融時の液晶状態にある間に、例えば、ラビング処理等の配向処理を施した配向基板を用いる等により配向させ、そのまま冷却等して固定化させることにより固相として使用することができる。前記ネマチック液晶性化合物の具体例としては、下記化合物を挙げることができるが、本発明はこれらのネマチック液晶性化合物に限定されるものではない。

[0034]

【化1】

[0035]

[化2]

11 CH2=CHCO(CH2)40-CO-CO-CO-CO(CH2)40CCH=CH2 CH2=CHCO(CH2)4O-CH2=CHCO(CH2)4O-CH2=CHCO(CH2)4O-[0036] 【化3】 [0037] 前記式中、nは、1~1000の整数を表 す。前記各例示化合物においては、その側鎖連結基が、 以下の構造に変わったものも同様に好適なものとして挙 げることができる。 [0038]

【化4】 【0039】上記のうち、ネマチック液晶性化合物とし 50

ては、十分な硬化性を確保し、層の耐熱性をする観点か らは、分子内に重合性基あるいは架橋性基を有するコネ マチック液晶性化合物が好ましい。

[0040] 前記ネマチック液晶性化合物の含有量とし ては、コレステリック液晶層の全重量に対して30~9 8 重量%が好ましく、50~95重量%がより好まし い。前記含有量が、30重量%未満であると、コレステ リック液晶組成物の配向が不十分となることがある。

【0041】前記カイラル化合物は、光反応型カイラル 化合物であり、コレステリック液晶組成物に誘起する螺 10 した構造とするとコレステリック液晶層の耐熱性が向上 旋ピッチが光照射(紫外線~可視光線~赤外線)によっ て変化する化合物であり、このため必要な分子構造単位 はカイラル部位と光の照射によって構造変化を生じる部 位を有し、これらの部位は1分子中に含有されるものが 好ましい。前記カイラル化合物には、前記光反応型カイ ラル化合物の他に光反応しないカイラル化合物を併用す ることもできる。カイラル化合物は、コレステリック液 晶組成物の螺旋構造を誘起する力が大きいものが好まし く、このためにはカイラル部位を分子の中心に位置さ

せ、その周囲をリジットな構造とすることが好ましく、 分子量は300以上が好ましい。また、光照射による螺 旋構造誘起力を大きくするためには、光照射による構造 変化の度合いの大きいものを使用し、カイラル部位と光 照射による構造変化を生じる部位を近接させることが好 ましい。さらにネマチック液晶性化合物への溶解性が高 いカイラル化合物として溶解度パラメータのSP値がネ マチック液晶性化合物に近似したものが望ましい。ま た、カイラル化合物中に重合性の結合基を1つ以上導入 する。

14

[0042] 光照射によって構造変化する光反応部分構 造の例としては、フォトクロミック化合物(内田欣吾 吾、入江正浩、化学工業、vol.64、640p,1 999、内田欣吾、入江正浩、ファインケミカル、VO 1. 28 (9)、15p, 1999) 等を挙げることが できる。例えば、下記のものが挙げられる。

[0043]

【0044】上記中、R', R'はアルキル基、アルコキシ 基、アニケニル基、アクリロイルオキシ基である。

【0045】カイラル部位としては、光照射によって、 分解や付加反応、異性化、2量化反応等が起こり、不可 逆的に構造変化をするものであってもよい。さらに、カ イラル部位としては、例えば、下記に例示する化合物の

\*印の炭素原子のような4つの結合にそれぞれ異なった 基が結合した不斉炭素等が相当する(野平博之、化学総 説、No. 22液晶の化学、73p:1994)。

[0046]

【化6】

[0047] また、カイラル部位と光異性化部をあわせ 持つ光反応型カイラル材料としては下記のような化合物 を一例として挙げられることができる。 [0048] [化7]

【0049】したがって、本発明のコレステリック液晶層には、ネマチック液晶性化合物と、これらのカイラル化合物との組み合わせを設定して、それぞれ異なる光照射量によって螺旋ビッチが異なり、所望の色相を呈するようにすることが望ましい。

【0050】また、コレステリック液晶層に含有される 前記重合性モノマーとしては、エチレン性不飽和結合を 持つモノマー等が挙げられ、例えば、ペンタエリスリト ールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート等の多官能モノマーが挙げられる。前記エチレン性不飽和結合を持つモノマーの具体例としては、以下に示す化合物を挙げることができるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

[0051]

[化8]

$$\begin{bmatrix} CH_2O - & & & & & \\ -CH_2O - & & & & \\ -CH_2CCH_2O - & & & & \\ -CH_2OCH_2 - & & & \\ -CCH_2O - & & & \\ -CCH_2O - &$$

$$\begin{bmatrix} CH_{2}O - \\ -OCH_{2}CCH_{2}O \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CC_{2}H_{4}O)_{m}CCH = CH_{2} \\ -CH_{2}O - \end{bmatrix}_{a}$$

$$+ H|_{b} \quad m \times a = 4 \quad a + b = 4$$

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2(OC_2H_4)_1OCCH=CH_2 \\ O \\ C_2H_5-CCH_2(OC_2H_4)_mOCCH=CH_2 \\ CH_2(OC_2H_4)_nOCCH=CH_2 \\ \end{array} \quad I+m+n=3. \quad 5$$

# O OH OH O CH2=CHCOCH2CHCH2O(CH2)8OCH2CHCH2OCCH=CH

【0052】前記重合性モノマーの添加量としては、コレステリック液晶層の全固形分重量に対し、0.5~50重量%が好ましい。前記添加量が、0.5重量%未満であると、十分な硬化性を得ることができないことがあり、50重量%を越えると、液晶分子の配向を阻害し、十分な発色が得られないことがある。

【0053】さらに、コレステリック液晶層を転写後、基板上に形成したコレステリック液晶層中の液晶分子の螺旋ピッチを固定化し、さらにコレステリック液晶層の膜強度を向上させる目的で、前記光重合開始剤を添添のすることもできる。前記光重合開始剤としては、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、p-x トリアジン、 $2-(p-\overline{y})$  トキシスチリル)-5- リクロロメチル1、3、 $4-\overline{y}$  オキサジアゾール、 $9-\overline{y}$  アニルアクリジン、 $9-\overline{y}$  トキシスチルベンズフェナン、ベンゾフェノン/ミヒラーズケトン、ヘキサアリルピイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン/アミン等が挙げられる。

【0054】前記光重合開始剤の添加量としては、コレステリック液晶層の全固形分重量に対して、0.1~20重量%が好ましく、0.5~5重量%がより好ましい。前記添加量が、0.1重量%未満であると、光照射時の硬化効率が低いため長時間を要することがあり、20重量%を越えると、紫外線領域から可視光領域での光透過率が劣ることがある。

【0055】前記バインダー樹脂としては、例えば、ボリスチレン、ボリーαーメチルスチレン等のポリスチレン化合物、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース等のセルロース樹脂、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、ボリビニルフォルマール、ボリビニルブチラール等のアセタール樹脂、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載のメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられる。

40

【0056】アクリル酸アルキルエステルのホモポリマ 一及びメタアクリル酸アルキルエステルのホモポリマー も挙げられ、これらについては、アルキル基がメチル 基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、iso ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基等のものを挙げることができる。その 他、水酸基を有するポリマーに酸無水物を添加させたも の、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタアクリル酸 のホモポリマータ)アクリル酸共重合体やベンジル(メ タ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/他のモノマー 10 の多元共重合体等が挙げられる。

【0057】コレステリック液晶層中の全固形分に対す る前記バインダーの含有量としては、0~50重量%が 好ましく、0~30重量%がより好ましい。前記含有量 が、50重量%を超えると、コレステリック液晶化合物 の配向が不十分となることがある。

[0058] また、保存性の向上のため添加される重合 禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキ ノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ベンゾキノ ン、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらは、重合 20 性化合物に対して、0~10重量%添加することが好ま しく、0~5重量%添加することがより好ましい。

【0059】前記各成分は、適当な溶媒に溶解し、塗布 液状の溶液に調製し、この塗布液を所望の塗布方法によ り支持体A(仮支持体)上に塗布することにより、コレ ステリック液晶層を形成することができる。

【0060】(カバーフィルム)得られたコレステリッ ク液晶層上には、転写シートの保存時にコレステリック 液晶層を保護する点で、カバーフィルムを設けることが 好ましい。前記カバーフィルムに用いる材質としては、 ボリプロピレン、ボリエチレン、PET、PEN、TA C等が挙げられる。前記カバーフィルムの厚みとして は、 $1\sim100\mu$ mが好ましく、 $4\sim40\mu$ mがより好 ましい。

【0061】 <工程(D)>一方、基板上に配向膜を設 けたカラーフィルタ用基板が形成される。

(基板) カラーフィルタ用として用いる基板としては、 公知の光透過性の基板が挙げられ、具体的には、ガラス 板、表面に酸化珪素被膜を形成したソーダガラス板、ポ リマーフィルム等が挙げられる。前記各種基板表面に は、ラミネート工程前に、前記配向膜を形成すること、 或いは、常法により配向処理、好ましくはラビング処理 を施されていることが好ましい。前記ラピング処理時の ラビング角度等は、予め設定するが特に限定はない。

【0062】 <工程(E) >次に工程(C) に示す転写 シートからカバーフィルムが剥がされて、コレステリッ ク液晶層面がカラーフィルタ用基板の配向膜に接触する 状態でラミネートされる。このラミネート工程時に加圧 する場合の加圧手段としては、公知の加圧方法の中から 適宜選択することができ、例えば、接着状態の転写シー 50 なる波長で光照射する手段によって、コレステリック液

トとカラーフィルタ用基板を圧力ローラに挟んで圧着搬 送する方法、加圧パッドを押圧しながら移動させる方 法、減圧下で圧着させる方法等が挙げられる。中でも、 接着時に空気等の混入を回避し、十分な接着性を確保し うる観点から、圧力ローラーを用いることが好ましい。 加圧時の圧力としては、0.1~100kg/m²が好 ましく、 $1\sim20$  k g/m² がより好ましい。圧力ロー ラーを用いる場合の搬送速度としては、1~50m/m inが好ましく、0.5~5m/minがより好まし

【0063】また、工程(E)に示すラミネート工程の 代わりにコレステリック液晶層を基板に密着させる工程 であってもよい。この場合、コレステリック液晶層上に 平滑層を設けること、あるいは基板22とは別の密着時 に使用される支持体に平滑層を設けることが好ましい。 平滑層としては、PVA等の水溶性高分子からなる膜が 挙げられる。

【0064】 <工程(F) >ラミネートによってカラー フィルタ用基板に転写シートが密着された状態で仮支持 体とクッション層が剥離され、基板上に配向膜、コレス テリック液晶層、配向膜が順次設けられた基板が形成さ れる。仮支持体上に、クッション層(熱可塑性樹脂層) および中間層が形成されている場合、中間層の間で剥離 される。塗布方式の場合、基板上に配向膜、コレステリ ック液晶層、配向膜が順次塗布方式で設けられた基板が 形成される。

【0065】 <工程(G) >コレステリック液晶層を有 する面に対する光照射量が異なる複数のパターンを露光 できるように濃度の異なるマスクを介してコレステリッ ク液晶層を有する面に光がパターン照射される。濃度の 異なるマスクには、1)1種のマスクを用い、マクスの 位置と露光量を変えてパターンを形成する方法、2)光 透過率の異なる微小フィルタをパターン状に配置したマ スクを用いて一回の露光でパターンを形成させる方法等 がある。このパターン露光の手段によって、光照射量の 相違によるコレステリック液晶化合物のカイラル化合物 を介して誘起される螺旋ピッチの構造変化により、例え ば、赤色画素、緑色画素、青色画素パターンが形成され る。なお、工程(G)に示すパターン露光の他に、工程 (E) に示すラミネートされた状態(仮支持体), すな わち透明な仮支持体が付いた状態でパターン露光するこ ともできる。

【0066】コレステリック液晶組成物に高分子化合物 が含まれる場合、加熱しなからパターン露光することに よって高分子のコレステリック液晶組成物が溶融した状 態でパターン露光されるため、誘起される螺旋ピッチの 構造変化が起こりやすい。

<工程(H)>パターン露光後、コレステリック液晶層 の全面に、1)加熱手段、または2)パターン露光と異 晶組成物を熱重合、あるいは光重合させて螺旋ピッチの 構造を固定化する。これらの加熱温度の条件、光照射の 条件は、ネマチック液晶性化合物、カイラル化合物等の 種類、組み合わせ等により任意に選定される。

[0067] コレステリック液晶組成物を光重合する場合、露光する光源(活性光線)としては、紫外線が好ましく、具体的には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライド灯等が挙げられるが、中でも、超高圧水銀灯が好ましい。 前記活性光線の照射量としては、10~800 mJ/c m² が好ましく、30~500 mJ/c m² がより好ましい。前記照射量が、10 mJ/c m² 未満であると、硬化反応が十分に行われないことがあり、800 mJ/c m² を超えると、作業効率が低下することがある。

<工程(I)>次にコレステリック液晶層上の不要な部 分、例えば、クッション層、中間層等の残存部分、未露 光部は除去される。この工程では、クッション層、中間 層等成分によって異なるが、水、またはアルカリ性物質 の希薄水溶液、さらに水と混和性の有機溶剤を少量添加 したものも含まれる。 適当なアルカリ性物質はアルカ リ金属水酸化物類(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カ リウム)、アルカリ金属炭酸塩類(例えば炭酸ナトリウ ム、炭酸カリウム)、アルカリ金属重炭酸塩類(炭酸水 素ナトリウム、炭酸水素カリウム)、アルカリ金属ケイ 酸塩類(ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム)アルカリ 金属メタケイ酸塩類(メタケイ酸ナトリウム、メタケイ 酸カリウム)、トリエタノールアミン、ジエタノールア ミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアル キルアンモンニウムヒドロキシド類(例えばテトラメチ ルアンモニウムヒドロキシド) または燐酸三ナトリウム 30 である。アルカリ性物質の濃度は、0.01重量%~3 0 重量%であり、pHは8~14が好ましい。適当な水 と混和性の有機溶剤は、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセ トンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテ ル、エチレングリコールモノ.エチルエーテル、エチレ

ングリコールモノn-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 $\epsilon$ -カプロラクタム、N-メチルピロリドンである。水と混和性の有機溶剤の濃度は0. 1 重量% $\sim$ 3 0 重量%である。またさらに公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0. 0 1 重量% $\sim$ 1 0 重量%が好まし10 い。

22

【0068】 <その他の工程>カラーフィルタのブラックマトリックス部分は、基板22上に予め設けてもよく、また、工程(I)に示すカラーフィルタ用基板が形成された後にブラックマトリックス部分を設けることができる。

【0069】また、転写材料を構成する、前記クッション層、配向膜には、必要に応じて、バインダ、界面活性剤、熱重合防止剤、増粘剤、色素、顔料、紫外線吸収剤、ゲル化剤、溶媒等を含有させてもよい。さらに、転写材料における各層間の密着力(接着力)を調整する目的で、各層中に密着促進剤、離形剤等を使用することもできる。

[0070]

【実施例】実施例1

(転写材料の製造) 仮支持体としてラビング処理された 厚さ  $75\mu$ mのポリエチレンテレフタレートベースフィルムを準備し、その上に、コレステリック液晶層用塗布液として、下記の処方にて調製した塗布液をスピンコーターにて塗布し、100でのオーブンにて 2分間乾燥し、コレステリック液晶層を形成し、カバーフィルムとして  $12\mu$ m厚のポリプロピレンフィルムを該コレステリック液晶層上に室温でラミネートし、転写材料を得る

[0071] (コレステリック液晶層用塗布液処方) 【化9】

42重量部

42重量部

30

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート

3重量部

2重量部

## クロロフォルム

【0072】(カラーフィルターの製造)カラーフィル ターの製造方法について、説明する。

#### (1) フィルター基板の準備

ガラス基板上にポリイミド配向膜塗布液をスピンコータ ーにて塗布し、100℃のオーブンで5分間乾燥した 後、250℃のオーブンで1時間焼成して、配向膜を設 け、さらにその表面をラビングして配向膜付きガラス基 板を得た。

## (2)フィルター層の形成

転写シートからカバーフィルムを除去し、前記配向膜を 備えたガラス基板の配向膜面と、転写シートのコレステ リック液晶層が接するように重ね合わせ、ラミネータ (大成ラミネータ株製のファーストラミネータ8B-5 50-80) を用いて、2kg/m<sup>2</sup>の加圧、130℃ のローラー温度、0.2m/minの送り条件で貼り合 わせた。

【0073】続いて、該転写シートを貼り合わせたま ま、ガラス基板をホットプレート上にて110℃の温度 で5分間保持して、コレステリック液晶層を発色させ、 (熱可塑性樹脂層用塗布液処方)

・スチレン/アクリル酸共重合体

## 400重量部

次に透過率が3段階に異なり(0%、46%、92%) それぞれの領域が赤色画素用、緑色画素用、青色画素用 に対応して配列されたフォトマスクと365nmに中心 を持つバンドパスフィルターとを介して、超高圧水銀灯 にて、露光を行った。照射エネルギーは青色画素用に対 して1000mJ/cm'である。次に、フォトマスク とバンドパスフィルターを取り除いて、同じ超高圧水銀 灯にて、全面露光 (500m J/c m²) を行って重合 硬化を行った。さらにフィルター部の硬化を進めるため に、220℃のオーブンで20分間焼成し、赤色画素、 緑色画素、青色画素パターンが設けられたカラーフィル 40 ター基板を得た。

## [0074] 実施例2

(転写材料の製造) 仮支持体である厚さ75 μmのポリ エチレンテレフタレートベースフィルム上に、熱可塑性 樹脂層用塗布液として下の処方にて調液した塗布液をス ピンコーターにて塗布し、100℃のオーブンにて2分 間乾燥して15μm厚の熱可塑性樹脂層を得る。

[0075]

15重量部

(共重合比率60/40、重量平均分子量8000)

・2、2-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニルプロパン)

7 重量部

・フッ素系界面活性剤

1. 5重量部

26

(F-176PF, 大日本インキ社製)

・プロピレングリコールモノメチルエーテル

28重量部

・メチルエチルケトン

27重量部

【0076】次に該熱可塑性樹脂層の上に、中間層用塗 布液として下記処方にて調液した塗布液をスピンコータ ーにて塗布し、100℃のオーブンにて2分間乾燥して 熱可塑性樹脂層の上に1.6μm厚の中間層を形成し

た。さらに該中間層表面をナイロン布にてラビング処理 を行った。

[0077]

10

(中間層用塗布液処方)

・ポリピニルアルコール

(PVA205 クラレ社製)

15重量部

・ボリビニルピロリドン (PVP-K30 五協産業社製)

6重量部

・メタノール

173重量部

・イオン交換水

2 1 1 重量部

【0078】次いでコレステリック液晶層用塗布液とし て、実施例1と同様の処方にて調製した塗布液をスピン コーターにて塗布し、100℃のオーブンにて2分間乾 燥し、コレステリック液晶層を形成し、カバーフィルム テリック液晶層上に室温でラミネートし、ベースフィル ム上に熱可塑性樹脂層、中間層、コレステリック液晶層 がこの順に積層された転写材料を得た。

【0079】(カラーフィルターの製造)カラーフィル ターの製造方法について、説明する。

#### (1) フィルター基板の準備

ガラス基板上にボリイミド配向膜塗布液をスピンコータ ーにて塗布し、100℃のオーブンで5分間乾燥した 後、250℃のオーブンで1時間焼成して、配向膜を設 け、さらにその表面をラビングして配向処理して、配向 30 膜付きガラス基板を得た。

# (2) フィルター層の形成

転写シートからカバーフィルムを除去し、前記配向膜を 備えたガラス基板の配向膜面と、転写シートのコレステ リック液晶層が接するように重ね合わせ、ラミネータ (大成ラミネータ株製のファーストラミネータ8B-5 50-80) を用いて2kg/m³の加圧、130℃の ローラ温度、0.2m/minの送り条件で貼り合わせ た。そしてポリエチレンテレフタレートの仮支持体を、 熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、仮支持体を除去し た。

【0080】続いて、ガラス基板をホットプレート上に て110℃の温度で5分間保持して、コレステリック液 晶層を発色させ、次に透過率が3段階に異なり(0%、 46%、92%) それぞれの領域が、赤色画素用、緑色 画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスク と365nmに中心を持つバンドパスフィルターとを介 して、超高圧水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギ ーは青色画素用に対して、1000mJ/cm<sup>2</sup>であ る。

【0081】次に、フォトマスクとバンドパスフィルタ ーを取り除いて、同じ超高圧水銀灯にて、全面露光(5 00mJ/cm²)を行って重合硬化を行った。つい で、所定の処理液(T-PD2:富士写真フイルム株 として12μm厚のボリブロピレンフィルムを該コレス 20 製)を用いて、熱可塑性樹脂層と中間層と中間層を除去 した。さらにフィルター部の硬化を進めるために、22 0℃のオーブンで20分間焼成し、赤色画素、緑色画 素、青色画素パターンが設けられたカラーフィルター基 板を得た。

# [0082]

【発明の効果】以上のように請求項1および請求項2に 記載の発明によれば、簡便な工程によって高品質の多色 カラーフィルターを製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のコレステリック液晶カラーフィルタ の製造方法の(A)工程~(D)工程を示す概略的工程 図である。

【図2】 本発明のコレステリック液晶カラーフィルタ の製造方法の(E)工程~(G)工程を示す概略的工程

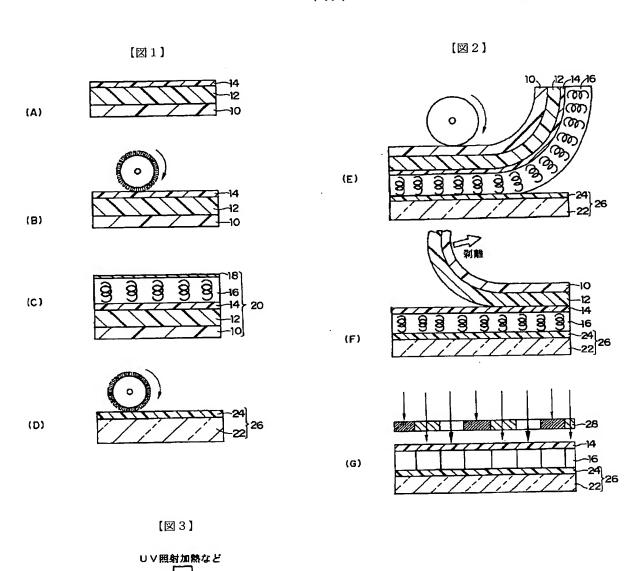
【図3】 本発明のコレステリック液晶カラーフィルタ の製造方法の(H)工程および(I)工程を示す概略的 工程図である。

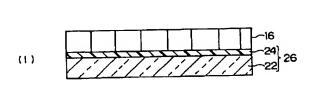
#### 【符号の説明】

[44 . 1 A > Inc. > 17	
1 0	支持体A(仮体支持体)
1 2	クッション層(熱可塑性樹脂層)
1 4	配向膜
1 6	コレステリック液晶層
1 8	カバーフィルム
2 0	転写シート
2 2	基板
2 4	配向膜
2 6	カラーフィルタ用基板
2 8	マスク

50

40





(H)

# フロントページの続き

(72)発明者 市橋 光芳 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H048 AA06 AA09 AA12 AA18 AA24 BA04 BA64 BB02 BB15 BB42

> 2H091 FA02Y FB03 FB04 FB12 FC01 FC10 FC22 FC23 FD04 FD16 LA12

> 5G435 AA00 AA04 AA17 BB12 CC12

EE33 GG12 KK07